

N

AN 1983:127334 CAPLUS  
 DN 98:127334  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Epoxy resin adhesives for polyolefin-metal lamination  
 PA Kawasaki Steel Corp., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C09J003-16  
 ICA B32B007-12; B32B015-08  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 76  
 FAN. CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 57159866	A2	19821002	JP 1981-45294	19810327 <--
PRAI JP 1981-45294		19810327		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 57159866	IC	C09J003-16
	ICA	B32B007-12; B32B015-08
	IPCI	C09J0003-16; B32B0007-12 [ICA]; B32B0015-08 [ICA]
	IPCR	B32B0007-12 [I,A]; B32B0007-12 [I,C*]; B32B0015-08 [I,A]; B32B0015-08 [I,C*]

AB Adhesives for polyolefin-metal laminates with salt water resistance, especially durable as anodes, are prepared from mixts. of 100 parts epoxy resin, 5-100 parts Al2O3 powder, and amine-based curing agent 0.8-1.2 equiv (based on active H in the amines) per equiv epoxy group. Thus, a mixture of Epikote 828 [25068-38-6] 100, Al2O3 powder 10, and Epomate-B-002 [39387-07-0] 50 parts was coated on a 3.2-mm-thick sand-blasted steel plate to 20 µ, heated 15 min at 80°, and an assembly of the coated plate, a 480-µ Admer NE050 [80497-29-6] film, and a 3-mm Hizex 5100 E [9002-88-4] sheet was pressed 15 min at 190° and cooled at room temperature for 6 h to give a laminate. A hole deeper than the resin layer and shallower than the thickness of the laminate was made on the resin side, and the laminate was used as an anode at 23° with a H2SO4 cathode (p.d. 1.5 V) for 60 days, after which it showed peeling 2.8 mm from the hole, compared with 6.5 mm when Al2O3 powder was omitted.

ST adhesive polyethylene steel laminate; aluminum oxide epoxy adhesive; amine curing epoxy adhesive

IT Adhesives  
 (epoxy, containing aluminum oxide and curing agent, salt water-resistant)

IT 25068-38-6  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (adhesives, containing aluminum oxide and amine curing agent, salt water-resistant)

IT 21587-74-6  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (crosslinking agents, for salt water-resistant epoxy adhesives)

IT 1344-28-1, uses and miscellaneous  
 RL: USES (Uses)  
 (epoxy adhesives containing curing agent and, salt water-resistant)

IT 9002-88-4 80497-29-6  
 RL: USES (Uses)  
 (films, laminates with steel plates, for anodes, epoxy adhesives for)

IT 12597-69-2, uses and miscellaneous  
 RL: USES (Uses)  
 (laminates with polyethylene films, for anodes)

RN 21587-74-6 REGISTRY  
 ED Entered STN: 16 Nov 1984  
 CN 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-dipropanamine (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-bis(propylamine) (8CI)  
 OTHER NAMES:  
 CN 3,9-Bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane  
 CN Ajicure B 001  
 CN ATU  
 CN ATV  
 CN B 002  
 CN B 002W  
 CN Epomate ATU  
 CN Epomate B 001  
 CN Epomate B 001W  
 CN Epomate B 002  
 CN Epomate B 002W  
 CN Epomate F 100  
 CN Epomate LX 1N  
 CN Epomate RX 3  
 DR 120896-45-9, 94196-51-7, 94336-07-9,  
 112172-45-9, 67995-37-3, 88029-87-2,  
 39384-40-2, 39387-07-0, 52232-79-8,  
 52622-96-5  
 MF C13 H26 N2 O4  
 CI COM  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS, CHEMLIST, CSCHEM, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, TOXCENTER, USPAT2, USPATFULL  
 (\*File contains numerically searchable property data)  
 Other Sources: EINECS\*\*, NDSL\*\*, TSCA\*\*  
 (\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

184 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
 43 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
 184 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 1982-96331E

DERWENT-WEEK: 198245

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive for laminating polyolefin to metal- comprises epoxy! resin compounded with alumina and amine hardeners, has good salt water resistance

PATENT-ASSIGNEE: KAWASAKI STEEL CORP[KAWI]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0045294 (March 27, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 57159866 A	October 2, 1982	N/A	004	N/A

INT-CL (IPC): B32B007/12, B32B015/08 , C09J003/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57159866A

BASIC-ABSTRACT:

Adhesives (I) for lamination of polyolefins to metal are obtd. by adding 500 pbw of aluminium oxide powder and someamts. of amine hardeners (II) to 100 pbw of epoxy resins (III). (II) are compounded so that mol.ratios of epoxy gps. to amino active hydrogens can be 0.8-1.2. (II) are e.g. aliphatic amine (e.g. ethylenediamine), heterocyclic amine (e.g. N-aminoethyl piperadine) and aromatic amine (e.g. meta-phenylene diamine) derivs. obtd. by addn. reaction with monoepoxy cpds. (III) are e.g. bisphenol A resins, have mol. wt. pref. 300-500 and are pref. in a liq. state at ordinary temp.

(I) have excellent resistance to salt water and esp. cathode peeling.

TITLE-TERMS: ADHESIVE LAMINATE POLYOLEFIN METAL COMPRISE POLYEPOXIDE RESIN  
COMPOUND ALUMINA AMINE HARDEN SALT WATER RESISTANCE

DERWENT-CLASS: A17 A21 A81 G03 P73

CPI-CODES: A04-G01D; A05-A01E1; A08-D03; A12-A05C; G03-B02E2;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0069 0231 0232 1282 3183 1373 1601 2020 2261 2270 2294 2295 2296  
2297 2488 2493 2511 2585 2607 2609 2682 2726 2728

Multipunch Codes: 013 04- 041 046 06- 15- 157 163 199 20- 220 221 226 231 273  
329 336 337 338 341 400 443 446 47& 47 473 475 477 541 545 549 575 583 589 609  
688 720 721

PAT-NO: JP360258277A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60258277 A

TITLE: ADHESIVE FOR LAMINATION OF POLYOLEFIN AND METAL AND  
HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO SALINE WATER

PUBN-DATE: December 20, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MUKOHARA, FUMINORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KAWASAKI STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59113787

APPL-DATE: June 5, 1984

INT-CL (IPC): C09J003/16, B32B015/08 , C08G059/50

US-CL-CURRENT: 106/287.23, 428/416 , 428/462

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an adhesive for the lamination of a polyolefin to a metal, having excellent resistance to saline water, especially hot-water resistance and cathode-peeling resistance, by adding a magnesium compound and an amine-based hardener to an epoxy resin at specific ratios.

CONSTITUTION: The objective adhesive is produced by compounding (A) 100pts. wt. of an epoxy resin (preferably a bisphenol A type resin having a molecular weight of  $300 \sim 500$  and liquid at normal temperature) with (B)  $10 \sim 100$ pts. of a magnesium compound (e.g. magnesium phosphate, etc. having particle diameter of preferably  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ ) and (C) an amine-based hardener (e.g. methylenediamine, addition product of the diamine and a monoepoxy compound, etc.). The molar ratio of the epoxy group to the active hydrogen of the amino group is  $0.8 \sim 1.2$ . The composition is applied to a metal surface heated preferably at  $80 \sim 200^\circ\text{C}$  to effect the curing of the composition, and a modified polyolefin heated above its melting point is welded to the surface of the metal.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—159866

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 3/16  
// B 32 B 7/12  
15/08

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7102—4 J  
7603—4 F  
6766—4 F

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月2日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ポリオレフィンと金属の積層用接着剤

⑯ 発明者 本庄徹

千葉市園生町1351

⑰ 特 願 昭56—45294

⑱ 出 願 人 川崎製鉄株式会社

⑲ 出 願 昭56(1981)3月27日

神戸市中央区北本町通1丁目1

⑳ 発 明 者 小菅詔雄

番28号

横浜市港北区大豆戸町480—1

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺望稔

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィンと金属の積層用接着剤

2. 特許請求の範囲

100重量部のエポキシ樹脂に対して、5～100重量部の酸化アルミニウム粉末と、さらにエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.8～1.2になるよう配合されたアルミ系硬化剤とを添加してなることを特徴とするポリオレフィンと金属の積層用接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィン樹脂と金属を積層させる時にこれらの間に介在させる接着剤に関するものである。

金属の被覆、特に鋼管の防食被覆には近年、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂を用いた押出被覆法が実施されているが、ポリオレフィン系樹脂は化学構造上無極性なので、鋼管表面のような金属面とは接着しない。そのためポリオレフィンに接着性を付与する試みとし

て、ポリオレフィンを適宜変性させたものを中間に介在させた被覆が行われている。しかしながら、積層物の接着の耐久性、すなわち、耐塩水性、耐塩水性などについては未だ不充分とされ、引き続き変性ポリオレフィンと金属との間に熱硬化型接着剤を介在させることが実施されている。このような方法においても、従来からの熱硬化型接着剤では耐塩水性、特に耐陰極剥離性に優れた積層体は得られないことが判明した。本発明者等は種々研究を重ねた結果、変性ポリオレフィンと金属との間に介在させる接着剤として、後に詳述するような添加物を含む接着剤を使用することにより、従来のものに比して耐塩水性、特に耐陰極剥離性に優れたポリオレフィン—金属の積層体を製造することが可能であることを確認して本発明を完成した。

本発明は金属表面をポリオレフィン系樹脂で被覆した金属管、金属板の製造に当り、特に耐陰極剥離性を向上させることができる接着剤を提供しようとするものであり、本発明の接着剤は、100

重量部のエポキシ樹脂に対して、5～100重量部の酸化アルミニウム粉末を添加し、さらにアミン系硬化剤をエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.8～1.2になるよう配合することを特長とする。

本発明で用いられる変性ポリオレフィンとは、不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフトさせたポリオレフィンもしくはこのグラフトさせたポリオレフィンをブレンドしたポリオレフィンを意味する。このような変性ポリオレフィンの製造に用いられる代表的ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体およびこれらの混合物などを挙げることができる。また、ポリオレフィンのグラフトに用いる不飽和カルボン酸またはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン

酸、イタコン酸、無水イタコン酸などを挙げることができる。ポリオレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物との反応は種々の方法を採用することができるが、変性ポリオレフィン中のこのような変性剤の量はカルボン酸またはその無水物の単位として0.01～3重量%程度になるようにするのが好ましい。その他、変性ポリエチレン樹脂として、エチレンおよびプロピレンの共重合体があり、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体なども使用可能である。

次に、本発明の接着剤につき詳細に説明する。本発明の接着剤に使用するエポキシ樹脂はビスフェノールA系樹脂が一般的であるが、その他種々のエポキシ樹脂でも良い。エポキシ樹脂の分子量として、300～4000程度のものが使用できる。しかしながら、好ましくは分子量300～500程度の常温で液体状のエポキシ樹脂が作業時の環境衛生面から見て取り扱いが容易である。

本発明の接着剤に添加される酸化アルミニウム

粉末はその粒径が0.1～50ミクロン程度のものを通常使用するが、粒径が1～100ミリミクロンの超微粒子状のものでも使用可能である。酸化アルミニウム粉末の混合量は、エポキシ樹脂の100重量部に対して5～100重量部とするのが好適である。その理由は、5重量部未満では耐腐蝕耐酸性を向上させる効果がなく、また100重量部を越えると変性ポリオレフィン-金属積層体の接着強度が大きく低下してポリオレフィン層の自然剝離が生じ易くなるので好ましくないからである。

本発明の接着剤の成分であるアミン系硬化剤は、エポキシ樹脂との反応により接着剤全体を強固な網状構造に発展させるために使用され、次に挙げるものが代表的なものとして利用できる。すなわち、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、トリエチレントトラミンのような脂肪族アミンとこれらのものをモノエポキシ化合物と付加反応せしめた誘導体、ノタフエニレンジアミン、4,4'-メチレンジア

ニン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミンとこれらのものをモノエポキシ化合物と付加反応せしめた誘導体、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデセン、キシリレンジアミン、メンタレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン等の複素環式アミン化合物とこれらのものをモノエポキシ化合物と付加反応せしめた誘導体、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、食物油不飽和脂肪酸の2量体または3量体から誘導されたポリアミド樹脂などが利用できる。エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の配合比はエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.8～1.2になるように配合するのが好適である。その理由は、0.8以下では接着剤が軟化し、耐水性が極度に低下する。また1.2以上では接着剤が硬くて、脆くなりポリオレフィン-金属積層体の接着強度が大きく低下するので好ましくない。

本発明の接着剤は金属表面に膜厚1～200ミ

クロン、好ましくは10～100ミクロン程度にロールコーター、バーコーター、スプレー等の塗布方法によつて均一な膜厚になるよう塗布し、接着剤中のエポキシ樹脂と硬化剤が反応して安定な網目状構造を形成するような温度で加熱する。その後、上述した変性ポリオレフィンを熱融着すれば、本発明の目的とする耐腐蝕性の優れたポリオレフィン-金属の積層体を得られる。この場合、用いられる金属としては、例えば、鉄、アルミニウム、錫、亜鉛、鉛、クロム、ニッケルおよびこれらの合金ならびにこれらをめつきた金属を挙げることができる。

変性ポリオレフィンの融着方法として、流動浸漬法、静電塗装法のような粉末状の変性ポリオレフィンを用いる方法、シート状の変性ポリオレフィンを融着する方法、変性ポリオレフィンを押出被覆する方法がある。いずれの方法を用いるにしても変性ポリオレフィンを融点以上に加熱することが重要であり、変性ポリオレフィンの融点以下で前記接着剤を塗布硬化させた金属板上に熱融着

させたとしても接着強度が高い値を示さず、耐水性、耐腐蝕性ともに極度に低下する。

さらに、本発明の接着剤を塗布した金属を加熱した後、変性ポリオレフィンを熱融着させた積層体を得るだけでなく、融着した変性ポリオレフィン層上に未変性のポリオレフィンを積層しても良い。以上説明したように、本発明の接着剤を使用すれば、ポリオレフィンと金属を強固に接着できることはもちろん、耐塩水性、特に耐腐蝕性に優れたポリオレフィンと金属の積層体を得ることができる。以下、本発明を実施例につき説明する。

#### 〔実施例1〕

液状エポキシ樹脂（エビコート828、油化シエル特製）100重量部に対して、酸化アルミニウム粉末（試薬特級、和光純薬工業特製）10重量部とアミン系硬化剤（エポメートB002、油化シエル特製）50重量部より成る本発明の接着剤を、プラスト処理した厚さ3.2mmの鋼板表面にバーコーターを用いて膜厚20μmになるよう

塗布し、この鋼板を80℃の恒温槽に15分入れて接着剤を予め硬化させた。その後、直ちに該鋼板上に厚さ480μmの変性ポリエチレン（アドマ-NEO50、三井石油化学工業特製）と、さらにこの上に厚さ3mmの高密度ポリエチレンシート（ハイセックス5100E、三井石油化学工業特製）を置き、熱プレスを用いて190℃で15分加熱圧着した。加熱圧着する際に、積層体の厚みを規定するために3mm厚のスペーサーを使用した。加熱圧着後は約6時間室温放冷し、積層体を得た。このようにして得られた積層体を添付図面に示すような腐蝕試験装置を用いて耐腐蝕性を評価した。なお、この試験による耐腐蝕性の評価は、試験温度23℃、極間電位をCuSO<sub>4</sub>電極に対して-1.5Vとし、試験開始後30日間での積層体を構成する接着層と銅面との間で剥離を生じた進行距離を測定した。

#### 〔実施例2〕

酸化アルミニウム粉末の配合量が50重量部の接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同じ条

件で積層体サンプルを作成し、同様の耐腐蝕性試験を行った。

#### 〔実施例3〕

酸化アルミニウム粉末の配合量が100重量部の接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同じ条件で積層体サンプルを作成し、同様の耐腐蝕性試験を行った。

#### 〔比較例1〕

酸化アルミニウム粉末を全く添加していない接着剤（エビコート828 100重量部、エポメートB002 50重量部）を用いた以外は、実施例1と全く同じ条件で積層体サンプルを作成し、同様の耐腐蝕性試験を行った。

実施例1、2および3ならびに比較例1の各積層体サンプルについての試験結果を下表1に示す。この表から明らかなように、本発明による接着剤を用いれば、耐腐蝕性は従来の接着剤に比して大幅の改善がなされており、本発明の接着剤の効果が大きいことが容易に理解される。

表1 耐陰極剝離性試験結果

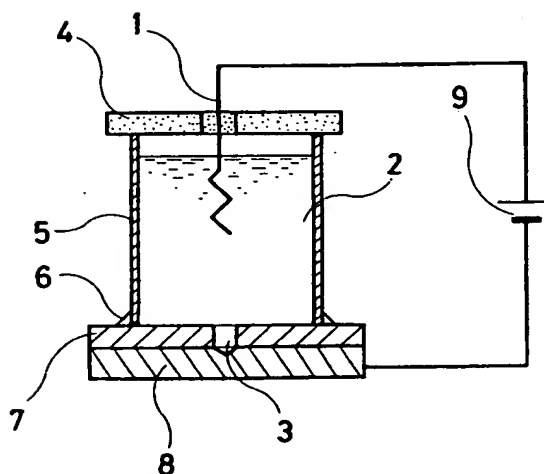
	酸化アルミニウム配合量 (重量部)	耐陰極剝離性 (剝離進行距離mm)
実施例1	10	2.8
2	50	2.0
3	100	2.9
比較例1	0	6.5

## 4. 図面の簡単な説明

添付図面は陰極剝離試験装置の部分断面図である。

## 符号の説明

1…白金電極、2…3%食塩水、3…50mmφ孔、  
4…蓋、5…100mmφアクリル製円筒、6…シール  
剤、7…変性ポリオレフィン層、8…銅板、  
9…定電圧発生源



特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人 弁理士 渡辺 望 敏